



②



⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

⑮

# Auslegeschrift 1 945 750

Aktenzeichen: P 19 45 750.2-41

Anmeldetag: 10. September 1969Offenlegungstag: —Auslegungstag: 28. Januar 1971

Ausstellungspriorität: —

②

Unionspriorität

③

Datum: —

④

Land: —

⑤

Aktenzeichen: —

⑥

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid

⑦

Zusatz zu: —

⑧

Ausscheidung aus: —

⑨

Anmelder: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,  
6000 Frankfurt

Vertreter: —

⑩

Als Erfinder benannt: Kabisch, Dipl.-Chem. Dr. Gerhard; Trübe, Rudolf; 7888 Rheinfelden

⑪

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-AS 1 106 737

US-PS 3 328 128

DT 1 945 750

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem sogenannten Anthrachinonprozeß unter Verwendung eines neuartigen Lösungsmittelgemisches für die den Reaktionsträger enthaltenden Arbeitslösung.

Gewöhnlich wird in dem genannten Verfahren zunächst ein Chinonderivat, der Reaktionsträger, in einem Lösungsmittel gelöst, und die so erhaltende »Arbeitslösung« wird dann in Gegenwart eines Katalysators so weit hydriert, daß etwa 50% des Chinons in das entsprechende Hydrochinon übergeführt sind. In der Oxydationsstufe wird die Hydrochinonlösung mit einem sauerstoffhaltigen Gas behandelt, wobei sich das Chinon zurückbildet und gleichzeitig Wasserstoffperoxid entsteht, das aus der organischen Phase (Arbeitslösung) mit Wasser ausgewaschen wird. Während die Arbeitslösung zur Hydrierstufe zurückgeführt wird, womit der Kreislauf geschlossen ist und erneut ablaufen kann, fällt das (als Roh- $H_2O_2$  bezeichnete) wäßrige Extraktionsprodukt in einer Konzentration von etwa 15 bis 35 Gewichtsprozent an und ist in den bekanntgewordenen Prozessen mit organischen Anteilen meist so stark verunreinigt (C-Gehalte von 100 bis 800 mg C/l), daß es nachbehandelt und gegebenenfalls aufkonzentriert werden muß, ehe es für weitere Umsetzungen geeignet ist bzw. in den Handel gelangen kann. Sowohl die Aufarbeitung des Roh- $H_2O_2$  zu einem hochkonzentrierten Handelsprodukt in guter Qualität als auch die Reinhaltung der Arbeitslösung, mit der — wie später gezeigt wird — die Qualität des Roh- $H_2O_2$  eng verknüpft ist, verursacht im Kreislaufverfahren Aufwendungen, deren Kosten in die Kalkulation des  $H_2O_2$ -Gesamtherstellpreises mit einem über 25 liegenden Prozentsatz eingehen.

Aus diesem Grund sind viele Verfahrensvorschläge zur Verbesserung der  $H_2O_2$ -Qualität, zur Vermeidung eines Abbaus der Arbeitslösung bzw. zur Reinhaltung der Arbeitslösung gemacht worden. Die in der Patentliteratur hierzu gemachten Verfahrensvor-

schläge lassen sich nach der beabsichtigten Zielsetzung in drei Gruppen einteilen.

In der ersten Gruppe sind die Verfahren zusammengefaßt, die vorschlagen, das in der Extraktionsstufe anfallende Roh- $H_2O_2$  durch die verschiedensten Maßnahmen auf einen hohen Reinheitsgrad und eine handelsübliche Konzentration zu bringen. Beispiele derartiger Maßnahmen sind

- $H_2O_2$ -Reinigung mit Polyäthylen (deutsche Patentschrift 1 047 755),
- $H_2O_2$ -Reinigung mit Anionenaustauschern (E. P. 924 625),
- $H_2O_2$ -Reinigung mit Aktivkohle (deutsche Auslegeschrift 1 096 882),
- $H_2O_2$ -Reinigung mit Wachsen (deutsche Auslegeschrift 1 108 191),
- $H_2O_2$ -Reinigung und Aufkonzentrierung durch Destillation (viele Patente).

Trotz der vielen Vorschläge ist es bisher noch nicht gelungen, mit einem wirtschaftlich vertretbaren Aufwand zu einem verdünnten  $H_2O_2$  in hoher Reinheit oder zu einem  $H_2O_2$ -Destillat mit einem geringen C-Gehalt zu kommen.

In der zweiten Gruppe sind die Verfahren zusammengefaßt, die vorschlagen, solche Arbeitslösungskomponenten in den Kreislauf einzusetzen, die nicht nur bei jahrelanger Kreislaufführung der Arbeitslösung unter den Reaktionsbedingungen des Prozesses stabil bleiben, sondern auch eine so geringe Löslichkeit in Wasser bzw. in Wasserstoffperoxid haben, daß mit ihnen die Produktion eines qualitativ hochwertigen Roh- $H_2O_2$  sichergestellt ist. Die technisch in Produktionsanlagen eingesetzten Arbeitslösungen, von denen eine Auswahl in der Tabelle 1 zusammengestellt ist, erfüllen die an sie gestellten Forderungen jedoch entweder ungenügend oder doch nicht so vollkommen, daß nicht noch Verbesserungen im Sinne der obigen Zielsetzung erwünscht wären.

Tabelle 1

Zusammensetzung von Arbeitslösungen.

Nr.	Deutsches Patent bzw. Auslegeschrift	Reaktionsträger	Zusammensetzung in Lösungsmittel		mg C/l in 25%igem Roh- $H_2O_2$
			Volumprozent Chinonlöser	Volumprozent Hydrochinonlöser	
1	1 261 838	Äthylanthrachinon	75 Polyalkylbenzol	25 Trioctylphosphat	68
2	1 112 051	Amylanthrachinon	50 t-Butyltoluol	50 Diisobutylcarbinol	171
3	953 790	Äthylanthrachinon	50 Trimethylbenzol	50 Methylcyclohexanolacetat	285
4	888 840	t-Butylanthrachinon	40 Methylnaphthalin	60 Diisobutylcarbinol	205

Wie aus Messungen hervorgeht, deren Ergebnisse ebenfalls in die Tabelle 1 mit aufgenommen wurden, verursachen die in den Kreislauf eingesetzten frischen Arbeitslösungen nach etwa 20 Kreisläufen im produzierten Roh- $H_2O_2$  den sogenannten »Grundkohlenstoffwert«, der sich aus der Löslichkeit der Einzelkomponenten in dem Roh- $H_2O_2$  erklärt. Die Höhe des Grundkohlenstoffwertes ist unter anderem ein Maß für die Brauchbarkeit einer Arbeitslösung und deutet bereits auf die zu erwartenden Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des  $H_2O_2$ -Rohproduktes hin.

Bei der stetigen Kreislaufrführung der Arbeitslösung nimmt die Menge der kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen im Roh- $H_2O_2$  ständig zu, und man gelangt dann zu dem sogenannten Gesamtkohlenstoffgehalt, dessen Wert bei langer Kreislaufrführung 4mal so hoch liegen kann wie der Grundkohlenstoffwert. Die Erscheinung beruht auf der Tatsache, daß aus den Einzelkomponenten der Arbeitslösung Abbauprodukte entstehen, die eine hohe Löslichkeit in dem Roh- $H_2O_2$  haben. Der Abbau vollzieht sich z. B. in der Oxydationsstufe des Kreislaufverfahrens, wo die

Arbeitslösungskomponenten einer ständigen Begasung mit einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch bei erhöhter Temperatur ausgesetzt sind. Diese Aussage trifft für alle bisher bekannten Chinolinlösungen, die für einen technischen Einsatz geeignet sind. So entstehen aus den in der Tabelle 1 genannten Chinolinlösungen im Kreislauf nachstehende Oxydationsprodukte

t-Butyltoluol → t-Butylbenzoesäure,  
Methylnaphthalin → Naphthol,  
Alkylbenzole → Alkylierte Benzoesäuren.

Bei den Hydrochinolinlösungen, zu denen man insbesondere Alkohole und Ester rechnet, ergibt sich bei ständiger Kreislaufführung der Arbeitslösung ein ähnliches Bild: Alkohole werden oxydativ abgebaut, und Ester werden verseift und danach weiter abgebaut. Unter den Estern machen die Phosphor- und Phosphorsäureester deswegen eine Ausnahme, weil sie relativ gut verseifungsbeständig sind.

Die Abbauprodukte der Arbeitslösung wirken sich jedoch nicht nur nachteilig auf die Qualität des produzierten Wasserstoffperoxids aus, sondern verursachen in fast allen Verfahrensstufen Störungen oder unerwünschte Ausbeuteverluste, dadurch, daß sie z. B. die Produktivitäten der im Kreislauf eingesetzten Katalysatoren und Regenerierungsmittel vermindern oder wichtige Eigenschaften der Arbeitslösung (Viskosität, Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung, Dichte, Verteilungskoeffizient usw.) negativ beeinflussen.

Mit den in der dritten Gruppe zusammengefaßten Verfahrensvorschlägen versucht man daher, die Arbeitslösung im ursprünglichen Reinheitszustand zu halten und die Abbauprodukte laufend durch z. B.

zusätzliche Wasserwäschen der Arbeitslösung,  
Alkaliwäschen der Arbeitslösung,  
Aufarbeitung der Arbeitslösung oder  
den Einsatz von Adsorptionsmitteln

zu entfernen. Alle bekannten Verfahren der Gruppen 1 bis 3 lieferten aber bisher nicht in allen Fällen befriedigende Ergebnisse, vor allem im Vergleich mit dem hohen technischen und wirtschaftlichen Aufwand bei der Aufarbeitung des  $H_2O_2$ -Rohproduktes zu einem hochkonzentrierten Handelsprodukt.

Es wurde nun gefunden, daß man ein kohlenstoff-armes Rohwasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren herstellen kann, das auch den geringen Anfangs-C-Wert bei langer Kreislaufführung der Arbeitslösung beibehält und sich ohne großen Aufwand zu einem hochkonzentrierten Wasserstoffperoxid-Handelsprodukt weiter verarbeiten läßt, wenn das Lösungsmittelgemisch für den Reaktionsträger zu 5 bis 85 Volumprozent aus t-Butylbenzol besteht und vorzugsweise mindestens 20 Volumprozent t-Butylbenzol enthält.

Eine vorteilhafte Lösungsmittelkombination ergibt sich, wenn man als Chinolinöser t-Butylbenzol und als Hydrochinolinöser Phosphor- bzw. Phosphorsäureester einsetzt. Die genannten Lösungsmittel stellen die günstigste Kombination zur Bereitung der Reaktionsträger enthaltenden Arbeitslösung dar, es werden aber auch in bestehenden Anlagen erhebliche Verbesserungen erzielt, wenn man t-Butylbenzol oder die erfindungsgemäße Lösungsmittelkombination den bisher bekannten Betriebslösungen zumischt.

Eine Arbeitslösung, die das erfindungsgemäße Lösungsmittel enthält, ermöglicht es, die vorstehend

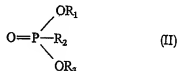
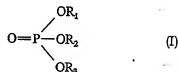
beschriebenen Forderungen zu verwirklichen, die andernfalls nur sehr umständlich und in wirtschaftlich aufwendiger Form durch die Verfahrensvorschläge der Gruppen 1 bis 3 erreichbar sind.

Mit der erfindungsgemäßen Kombination gelingt die Herstellung eines  $H_2O_2$ -Rohproduktes in hoher Konzentration und Reinheit, ohne daß besondere Reinigungsmaßnahmen, wie sie etwa in der ersten Gruppe angeführt sind, zur Anwendung kommen.

Die erfindungsgemäße Lösungsmittelkombination ist unter Kreislaufbedingungen weitgehend stabil, so daß die Abbauproduktbildung auf sehr kleine Werte abinkt; dadurch bleibt die Wirksamkeit der im Kreislauf eingesetzten Katalysatoren und Regenerierungsmittel längere Zeit als bisher erhalten, und die physikalischen Daten der Arbeitslösung ändern sich nur unwesentlich. Schließlich bleibt auch die Qualität des produzierten Wasserstoffperoxids unverändert, so daß auf eine Anwendung der in den Gruppen 2 und 3 zusammengefaßten bekannten Verfahrensmaßnahmen ganz oder weitgehend verzichtet werden kann.

Das erfindungsgemäße als Chinolinöser verwendete t-Butylbenzol ist ein technisch leicht zugängliches Ausgangsprodukt und wird im Kreislauf — auch unter extremen Reaktionsbedingungen — nicht angegriffen. Diese Aussage wurde durch die Ergebnisse der im Beispiel 1 zusammengestellten Versuche bestätigt.

Auch die Phosphor- (I) und Phosphorsäureester (II) nachstehender Konstitution



sind heute technisch leicht zugängliche Produkte geworden. Geeignet sind Ester, in denen  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Alkyl- bzw. Arylgruppen bedeuten. Bevorzugt werden Ester mit aliphatischen Resten, in denen die Gesamtkohlenstoffzahl in den Ketten ( $R_1 + R_2 + R_3$ ) zwischen 12 und 27 liegt. Bei Gesamt-C-Werten unter 12 wird die Wasserlöslichkeit der Verbindung zu groß, wodurch sich der Verteilungskoeffizient verschlechtert, dagegen steigt bei Gesamt-C-Werten von über 27 die Dichte und Viskosität der Ester so stark an, daß diese für einen Einsatz im Anthrachinonverfahren weniger gut geeignet sind. Bevorzugt werden insbesondere aliphatische Reste, die entweder gradkettig sind oder t-Butylgruppen enthalten.

Das Mischungsverhältnis t-Butylbenzol/Phosphorsäure- bzw. Phosphorsäureester kann in relativ weiten Grenzen schwanken, wenn die genannten Komponenten in der Arbeitslösung die alleinigen Lösungsmittel darstellen. Dann sollte der Hydrochinolinöseranteil (Phosphor- bzw. Phosphorsäureester) 15 bis 40 Volumprozent und der Chinolinöseranteil (t-Butylbenzol) 60 bis 85 Volumprozent im Lösungsmittelgemisch betragen. Die genaue Einstellung des Mischungsverhältnisses richtet sich in erster Linie nach der gewünschten Kapazität der Arbeitslösung

und der gewünschten Konzentration des  $H_2O_2$ -Rohproduktes. Bevorzugt werden Lösungsmittelgemische, in denen der ChinonlÖseranteil 70 bis 80 Volumprozent und der HydrochinonlÖseranteil 20 bis 30 Volumprozent beträgt.

Mit ArbeitslÖsungen, die das erfindungsgemäße LÖsungsmittelgemisch enthalten, lassen sich nicht nur hohe  $H_2O_2$ -Konzentrationen im  $H_2O_2$ -Rohprodukt herstellen, sondern auch hochkonzentrierte  $H_2O_2$ -Qualitäten herstellen, die den mit einem hohen technischen und wirtschaftlichen Aufwand für die Aufarbeitung belasteten, handelsüblichen  $H_2O_2$ -Destillaten gleichwertig sind. Die Qualität der erfindungsgemäß gewonnenen  $H_2O_2$ -Rohprodukte bleibt auch bei langer Kreislaufführung der ArbeitslÖsung nahezu unverändert.

Als Reaktionsträger für die erfindungsgemäße ArbeitslÖsung eignen sich alle bisher bekanntgewordenen Chinonderivate.

### Beispiel 1

In einer mit einer Begasungsfrite und einem Intensivruckfukuhler ausgerüsteten Begasungsapparatur wurden jeweils 1 l der verschiedenen ChinonlÖser mit 8 l  $O_2$ /Stunde bei einer Temperatur von 140°C begast. Während des Versuchs wurden stündlich Proben gezogen und die Oxydationsbeständigkeit unter anderem durch Messung des erreichten Peroxidgehaltes geprüft. Nach Versuchsbeendigung wurde die durch den  $O_2$ -Angriff hervorgerufene Dichteerhöhung des LÖsungsmittels bestimmt. Die ermittelten Werte gehen aus nachstehender Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2

Oxydationsbeständigkeit verschiedener ChinonlÖser

ChinonlÖser	Maximal erreichbarer Peroxidgehalt	Dichte des ChinonlÖsers D°	
		vor Behandlung	nach Behandlung
Methylnaphthalin Nr. 4 in Tabelle 1	nach 1,5 Stunden 0,9%	0,992	nach 20 Stunden 0,996
Polyalkylbenzol Nr. 1 in Tabelle 1	nach 4 Stunden 7,5% (*)	0,885	nach 4 Stunden 0,903
t-Butyltoluol Nr. 2 in Tabelle 1	nach 48 Stunden 1,5%	0,860	nach 48 Stunden 0,871
Trimethylbenzol Nr. 3 in Tabelle 1	nach 9 Stunden 8,5%	0,876	nach 9 Stunden 0,896
t-Butylbenzol	nach 48 Stunden 0,0%	0,867	nach 48 Stunden 0,867

(\*) Jedoch 10% t-Butylbenzoesäure.

Aus der Tabelle 2 geht die Überlegenheit des erfindungsgemäßen ChinonlÖsers t-Butylbenzol im Vergleich zu den technisch üblichen ChinonlÖsern im bezug auf die Oxydationsbeständigkeit hervor.

### Beispiel 2

Es wurde eine ArbeitslÖsung hergestellt, in der das LÖsungsmittel aus 80 Volumprozent t-Butylbenzol und 20 Volumprozent Triathylhexylphosphat bestand. In einem Liter dieses LÖsungsmittels waren jeweils 50 g 2-athylanthrachinon und 50 g 2-athyltetrahydroanthrachinon gelöst. Bei einer Kreislaufführung der ArbeitslÖsung wurde in der Extraktionsstufe des Verfahrens ein Roh- $H_2O_2$  gewonnen, das durchschnittlich einen  $H_2O_2$ -Gehalt von 42 Gewichtsprozent hatte. In den ersten Versuchswochen betrug der Kohlenstoffgehalt in dieser Rohware 75 mg C/l, stieg danach allmählich auf einen Wert von 90 mg C/l an und behielt diesen Wert — auch bei monatelanger Kreislaufführung der ArbeitslÖsung — bei. Durch Wasserabtoppen wurde das  $H_2O_2$ -Rohprodukt auf eine Konzentration von 60 Gewichtsprozent gebracht, in der die C-Gehalte bei Werten um 100 mg C/l lagen. Bei der stetigen Kreislaufführung dieser ArbeitslÖsung verbesserten sich die Standzeiten der eingesetzten Pd-Hydrierkontakte um etwa 55%, während der Verbrauch des für Regenerierungszwecke eingesetzten Aluminiumoxids von 1 kg für 40 kg  $H_2O_2$  (s. Beispiel 4) auf 1 kg für 80 kg  $H_2O_2$  absank. Als Bezug für die Standzeiten und den  $Al_2O_3$ -Verbrauch wurde die beste unter den in Tabelle 1 er-

wähnten ArbeitslÖsungen (ChinonlÖser: Polyalkylbenzol) gewählt.

### Beispiel 3

Es wurde eine ArbeitslÖsung hergestellt, in der das LÖsungsmittel aus 85 Volumprozent t-Butylbenzol und 15 Volumprozent Tri-n-amyolphosphat bestand. In einem Liter dieses LÖsungsmittels waren jeweils 27 g 2-athylanthrachinon und 63 g 2-athyltetrahydroanthrachinon gelöst. Bei der Kreislaufführung der ArbeitslÖsung wurde in der Extraktionsstufe des Verfahrens ein 27%iges Roh- $H_2O_2$  mit einem C-Gehalt von 52 mg/l gewonnen. Der C-Gehalt erhöhte sich nach 3monatiger Kreislaufführung auf 75 mg/l und blieb dann konstant. Die Standzeiten der Hydrierkatalysatoren und Regenerierungsmittel waren die gleichen wie im Beispiel 2.

### Beispiel 4

Es wurde eine ArbeitslÖsung gemäß Beispiel 2 in den Kreislauf eingesetzt, die jedoch an Stelle von 80 Volumprozent t-Butylbenzol 80 Volumprozent Polyalkylbenzol als ChinonlÖser enthielt. Bei dem Polyalkylbenzol (Siedelage bei Normaldruck 184 bis 207°C) handelt es sich um ein technisches, nach dem Platforming-Proz hergestelltes Aromatenbenzin, das ein Gemisch aus mindestens 20 Komponenten darstellt. Unter diesen Komponenten ist t-Butylbenzol nicht nachweisbar.

In den ersten Versuchswochen betrug der Grundkohlenstoffwert in dem produzierten, etwa 42%igen

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rohextraktionsprodukt durchschnittlich 94 mg C/1 und stieg danach auf einen Wert von etwa 160 mg C/1 an, der auch bei monatelanger Kreislaufführung der Arbeitslösung beibehalten werden konnte, wenn zur Produktion von etwa 40 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (als 100%ige Ware gerechnet) 1 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbraucht wurde.

### Beispiel 5

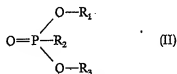
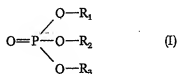
Es wurden Arbeitslösungen gemäß Beispiel 2 in den Kreislauf eingesetzt, die als Chinonlöser gemeinsam t-Butylbenzol und Polyalkylbenzol enthielten. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß sich

- der Kohlenstoffgehalt im produzierten Roh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nahezu linear in dem Maße erhöhte, wie der Polyalkylbenzolgehalt zunahm, und
- der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbrauch ebenfalls fast linear in dem Maße zunahm, wie der Polyalkylbenzolgehalt im Chinonlösergemisch anstieg.

### Patentansprüche:

- Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren, bei dem ein Chinonderivat als Reaktionsträger in einem Lösungsmittelgemisch alternierend hydriert und oxydiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Lösungsmittelgemisch zu 5 bis 85 Volumprozent aus t-Butylbenzol besteht.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch mindestens 20 Volumprozent t-Butylbenzol enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch

gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch neben t-Butylbenzol Phosphorsäureester I und/oder Phosphorsäureester II der nachstehenden Konstitution enthält:



wobei R Aryl- oder Alkylgruppen bedeutet und für letztere die Kohlenstoffzahl aus der Summe R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> zwischen 12 und 27 liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Lösungsmittelgemisch t-Butylbenzol zu 60 bis 85 Volumprozent — insbesondere zu 70 bis 80 Volumprozent — und Phosphorsäureester zu 15 bis 40 Volumprozent, insbesondere zu 20 bis 30 Volumprozent, enthalten ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphorsäureester aus Tri-n-amyolphosphat, Tri-n-hexylphosphat, Tri-n-heptylphosphat oder aus Mischungen der genannten Verbindungen besteht.

## Verfahren zur Herstellung von Wassenstoffperoxid

**Publication number:** DE1945750 (B1)

**Publication date:** 1971-01-28

**Inventor(s):** GERHARD KAEBISCH DIPL-CHEM DR; TRUEBE RUDOLF

**Applicant(s):** DEGUSSA

**Classification:**


- **international:** C01B15/023; C01B15/00; (IPC1-7): C01B15/02


- **European:** C01B15/023


**Application number:** DE19691945750 19690910


**Priority number(s):** DE19691945750 19690910


**Also published as:**

 NL7012490 (A)

 ZA7005622 (A)

 TR18164 (A)

 SE364494 (B)

 PL81020 (B1)

more >>

Abstract not available for **DE 1945750 (B1)**

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide